

煤炭加氢气化的研究

步学明 于涌年 逢 进

(煤炭研究院煤化所)

摘要: 本文介绍了在台式加压固定床反应器上加氢气化时, 各种因素对三种煤气体产物生成速率的影响。结果表明, 随着温度的升高, 分别气生了两个 CH_4 、 CO 生成速率峰和一个 CO_2 生成速率峰。氢压提高时, CH_4 生成速率增加, 而 CO 、 CO_2 生成速率则降低。另外, 还对甲烷生成反应动力学及加氢气化产物生成机理进行了研究。

一、引言

自Berl etal对煤焦与氢反应进行研究以来, 煤加氢气化研究走过了50多年的历史。对加氢气化过程影响因素、动力学及反应机理的探讨, 不仅对制取高热值煤气有指导意义^[2], 而且对水蒸汽气化等过程也有一定的参考价值。在国内^[1,5], 近年来对催化加氢气化也进行了研究⁴。本文则在程序升温条件下, 对影响煤加氢气化的主要产物 CH_4 、 CO 、 CO_2 生成速率的因素进行探讨。并利用红外光谱图对 CH_4 、 CO 、 CO_2 的产生机理进行了研究。另外, 还选取了动力学模型, 求取了原煤加氢气化反应的活化能。

二、试验装置及原料

1. 实验装置

本实验主要是在台式加压固定床反应器上进行的, 实验装置流程如图1所示。其中程序升温由可控硅温度控制器、电位差计, 和程序信号给定仪联合控制。每次实验称取样

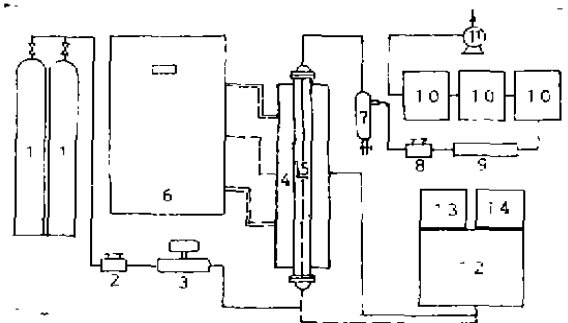


图1 实验流程图

1—气体钢瓶 (N_2 、 H_2); 2—压力调节器 (YT-2); 3—气体质量流量计; 4—管式反应炉; 5—吊兰; 6—温度控制仪; 7—气液分离器; 8—压力调节器 (YT-4); 9—干燥器; 10—红外线气体分析仪; 11—湿式流量计; 12—WZK型可控硅温度控制器; 13—自动电位差计记录仪; 14—模似纸式程序信号给定仪

品2克, 实验时以每分钟5K匀速升温到900 $^{\circ}\text{C}$, 然后恒温1小时, 实验压力为1~25 atm。产品气经冷却、气液分离后, 用红外线气体分析仪对煤气中的 CH_4 、 CO 、 CO_2 进行连续分析。

2. 原料

选取沈北褐煤、大同弱粘结煤和晋城无烟煤作加氢气化试样, 其煤质分析数据如表

表 1 煤 质 分 析 数 据

工 业 分 析									
煤 样	W ^f %	A ^f %	V ^f %	CGD ^f %					
沈 北	14.95	41.22	22.49	21.70					
大 同	4.99	6.67	28.27	60.07					
晋 城	4.53	14.97	6.00	74.5					
元 素 分 析									
煤 样	C ^f %	H ^f %	O ^f %	N ^f %	S _Q ^f %				
沈 北	29.87	2.45	10.78	0.75	0.34				
大 同	73.45	4.11	9.50	0.89	0.39				
晋 城	74.20	2.11	2.39	0.92	0.28				
灰 成 分 分 析									
煤 样	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃	CaO%	MgO%	SO ₃ %	TiO ₂ %	K ₂ O%	Na ₂ O%
沈 北	53.86	29.38	8.68	0.96	1.19	0.89	2.29	0.96	0.64
大 同	51.70	27.59	10.14	1.91	1.44	1.44	0.78	0.82	0.88
晋 城	43.13	33.04	3.78	8.74	1.64	3.10	1.21	1.20	1.01

所示。

为考察煤中挥发分及矿物质的影响，还采用了经氮干馏过的半焦样及用 HCl、HF 脱除部分矿物试样进行了研究，其工业分析数据见表 2。

表 2 焦样及脱矿物质样的工业分析

试 样	W ^f %	A ^f %	V ^f %	C _{GD} ^f %	
沈 北	除 矿 样	8.63	34.87	25.27	31.23
大 同	除 矿 样	3.57	0.91	30.56	64.96
	干 馏 焦 500℃	1.40	10.20	9.38	79.02
	干 馏 焦 700℃	1.29	10.80	4.97	82.97
	干 馏 焦 900℃	1.24	12.70	2.74	83.37

三、实验结果及讨论

1. 温度对 CH₄、CO、CO₂ 生成速率的影响

图 2、3、4 分别为沈北、大同和晋城

三种煤在 10atm 加氢气化下，CH₄、CO、CO₂ 生成速率随温度变化关系图。由实验结果可见，三种煤加氢时的主要气体产物为 CH₄，其次是 CO。在实验范围内，三种煤都有两个甲烷生成速率峰产生，而峰值对应温度分别为 500~600℃，750~820℃，而 CO₂ 只有一个生成速度峰，其对应温度在 450~650℃，CO 也有两个生成速度峰，峰值对应温度在 450~650℃ 和 900℃ 恒温区内。

从图中还可看出，沈北煤和大同煤从小于 400℃ 时就开始产生这三种气体，而晋城煤则从 500℃ 才开始产生，这说明变质程度较高的无烟煤开始反应温度要比变质程度较低的沈北、大同煤为高。再从生成速率值看，沈北和大同煤的甲烷第一生成速率峰的速率值比晋城煤大，这应与前两者中挥发份含量高有关。

2. 压力对加氢气化产物生成速率的影响

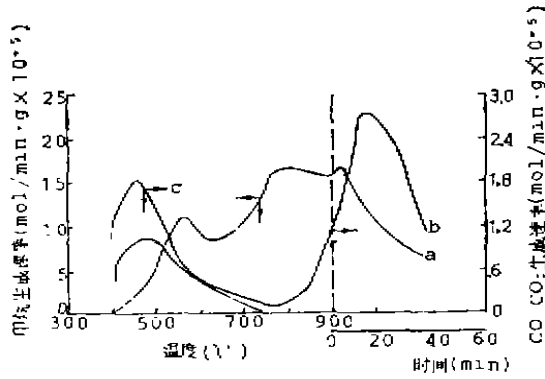


图2 沈北煤加氢气化CH₄、CO、CO₂生成速率曲线, 压力1.0×10⁶ Pa, a:CH₄, b:CO, c:CO₂

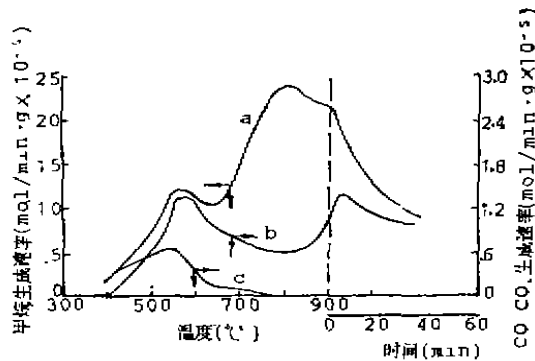


图3 大同煤加氢气化CH₄、CO、CO₂生成速率曲线, 压力1.0×10⁶ Pa, a:CH₄, b:CO, c:CO₂

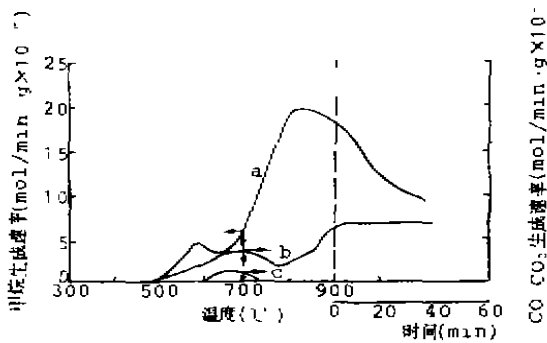


图4 晋城煤加氢气化CH₄、CO、CO₂生成速率曲线, 压力1.0·10⁶ Pa, a:CH₄, b:CO, c:CO₂

(1) 压力对甲烷生成速率的影响

图5、6、7分别为三种煤不同氢压下的气化实验结果。由图可见, 随着压力的提高, 对甲烷第一生成速率峰影响很少, 而对第二速率生成峰影响较为显著, 压力提高, 甲烷生成速率增加。Makimo^[4]的结论与此相似。从另一方面也说明: 在相应两个温度区间内, 甲烷的生成机理是不同的。

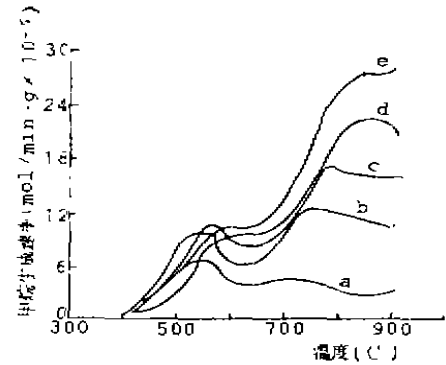


图5 氢压对沈北煤加氢气化甲烷生成速率影响
a:100kPa, b:500kPa, c:1000kPa, d:2000kPa, e:2500kPa

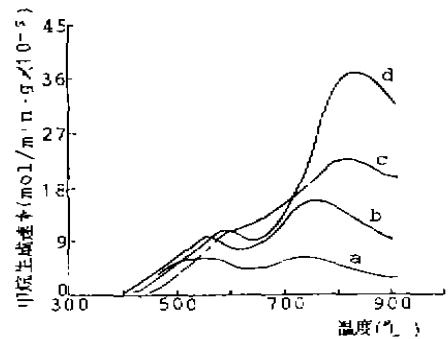


图6 氢压对大同煤加氢气化甲烷生成速率影响
a-100kPa, b-500kPa, c-2000kPa, d-2500kPa

对纯化学反应 $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ 而言, 氢压提高, 有利于反应向甲烷生成的方向进行。煤加氢气化要比上述反应复杂得多, 但

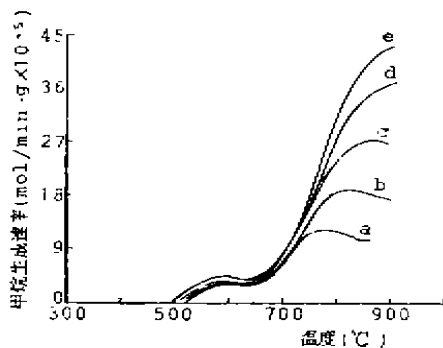
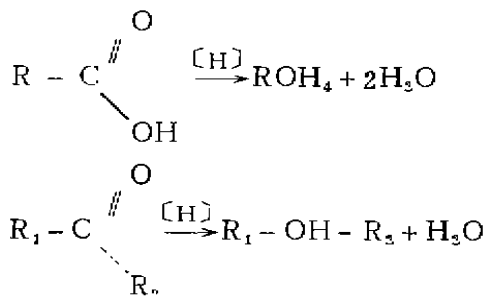


图7 氮气对晋城煤加氢气化甲烷生成速率影响
a-500kPa; b-1000kPa; c-1500kPa;
d-2000kPa; e-2500kPa

压力提高, 甲烷生成速率增加, 是遵循化学平衡规律的。事实上, 压力提高使碳周围氢浓度增加, 有效碰撞次数增多, 反应速度必然要加快。

(2) 压力对CO、CO₂生成速率的影响

图8为大同煤加氢气化时CO、CO₂生成速率曲线。由图可见, 随着氢压提高, CO、CO₂生成速率值均呈降低趋势。这是因为煤在加氢时产生的CO、CO₂只能来自煤中含氧官能团, 如羧基、酸酐和羰基等的热解^[6]。加氢过程中氢与煤(焦)中含氧官能团发生反应, 使氧以H₂O形式析出。例如下面所示的两个反应^[6]。



而氢压提高, 加快了上面两个反应的反应速度, 由于煤中氧生成较多的水, 因此CO、CO₂生成速率相应降低了。

3. 不同温度干馏焦对甲烷生成的影响

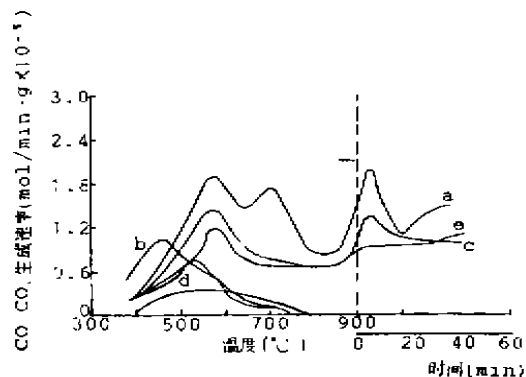


图8 大同煤加氢气化CO、CO₂生成速率曲线
a.c.e-CO₂; b.d.f-CO₂; a,b-100kPa;
c,d-1000kPa; e,f-2000kPa

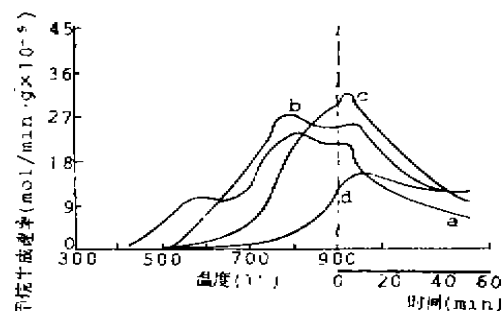


图9 大同煤、焦加氢气化甲烷生成速率曲线
压力1000kPa; a: 煤; b: 500°C干馏焦;
c: 700°C干馏焦; d: 900°C干馏焦

将不同温度氢气下干馏过的大同焦加氢气化, 并与原煤加氢进行对比, 其结果如图9所示。

由图9可看出, 对于第一个甲烷生成速率峰, 从原煤开始, 随着半焦干馏温度的提高而明显的减少, 900°C干馏焦的第一个甲烷生成峰接近消失。而甲烷的第二个速率生成峰则发生了较复杂的变化, 即500°C和700°C干馏焦的第二甲烷速率峰均高于原煤的甲烷速率峰, 而900°C焦的速率峰值较低。同时可见, 随着干馏半焦温度的升高, 第二甲烷生成速率峰峰值出现向高温区移动。

对图9进行积分计算, 发现500°C和700°C半焦的甲烷生成量分别为1008、860 cm³, 高于或接近原煤加氢甲烷产率838.5

cm³，大大地高出900℃半焦的甲烷产量410 cm³。对比表2和图9可以认为甲烷的第一生成速率峰与煤(焦)中的挥发份含量成正比。而500℃和700℃半焦的内表面积较大^[7]，因而有利于氢与焦中碳反应，使两者的甲烷产量较高。900℃半焦挥发份含量低，内表面积又小，因而甲烷产量偏低。

4. 矿物质对煤加氢化甲烷生成的影响

将大同、沈北煤经HCl、HF酸脱除部分矿物质试样与原煤样在同样条件下进行加氢化，结果示于图10、11。发现在小于800℃时，脱矿物质前后煤的甲烷生成速率几乎相同，此时矿物质的多少对甲烷生成速率影响不大。这反映出：(1) 矿物质脱除对煤中有机质组成影响不大；(2) 甲烷第一生成速率峰由煤中有机质决定。由图同样可以看出在900℃恒温区内，脱矿煤产生了第三个较显著的甲烷生成速度峰，而原煤在该区间甲烷生成速率是下降的。这说明脱矿煤的加氢反应活性要高于原煤。

从表1、2对比中可看出，沈北煤矿物质脱除较少，而大同煤则较好，但二者表

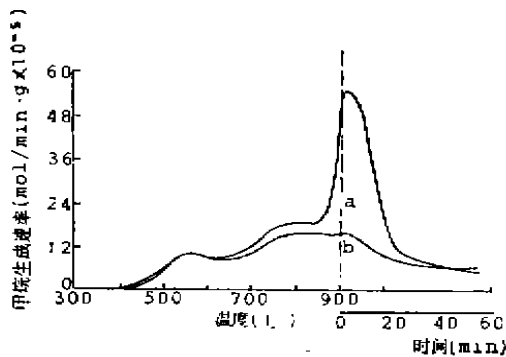


图10 矿物质对煤加氢化甲烷生成速率影响
沈北煤，压力1000kPa—脱矿煤；d—原煤

现出相同的结果。与原煤相比，脱矿物质煤的比表面积要增大^[8]，煤中有机质含量增加，表面活性位数增多。因而与氢反应时，反应速度增加。而从实验结果看，这种优势仅表现在较高温区内。在对大同原煤和脱矿

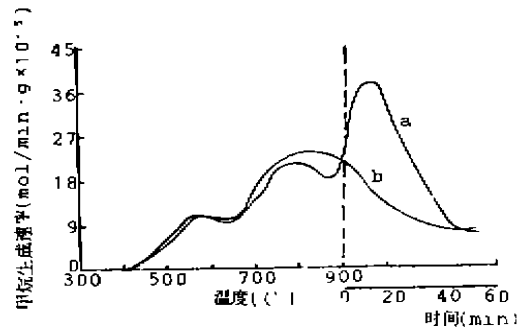


图11 矿物质对大同煤加氢化甲烷生成速率影响
(压力1000KPa) a—脱矿煤；b—原煤

煤加氢在900℃半焦进行X射线分析^[9]，发现脱除的主要是SiO₂，而铁含量增大，这是甲烷生成速率增大和第三甲烷生成峰产生的原因^[10]。对第三甲烷生成峰的另一解释是脱矿煤样中残存的化学吸附的氢和氟在高温下(>800℃)与氢气反应生成HCl，HF和H^[11]，而H与半焦中碳极易反应，从而使甲烷生成速率增大。

5. 煤加氢化产物生成机理探讨

(1) 煤加氢热解时产物生成的对比

图12、13为大同煤分别在1000kPa压力下，在氢气和氮气气氛下的实验结果。

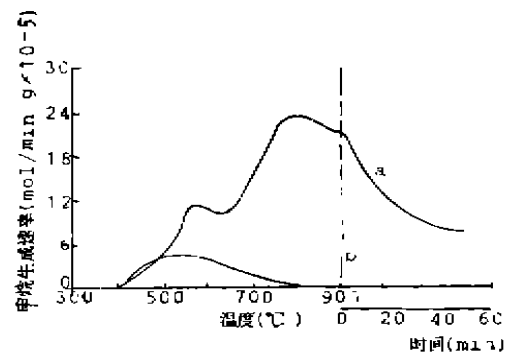


图12 大同煤的甲烷生成速率曲线(压力1000 KPa)，a—H₂；b—N₂

图12为CH₄生成速率曲线。由图可见，煤在热解时，甲烷生成速率明显低于加氢时甲烷的生成速率。说明在N₂和H₂两种气氛中，甲烷生成机理是不同的。由此可以推

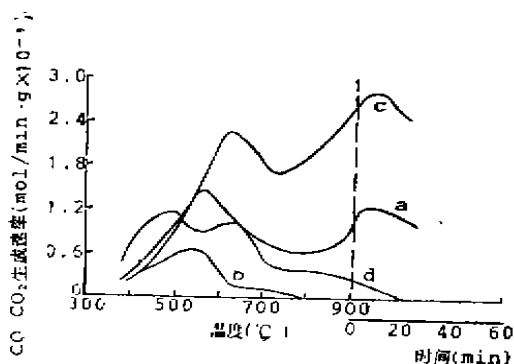


图13 大同煤CO、CO₂生成速率曲线 (压力1000 KPa) a, b-H₂; c, d-N₂

测, 煤加氢时, 第一生成速率峰是由煤热解和煤中碳加氢共同产生的, 而第二峰则主要是煤中碳与氢反应以及产品气的二次反应产生的。图13表明热解时CO、CO₂生成速度要高于煤加氢时CO、CO₂生成速率。由此表明了从另一方面验证了图8的结果。即氢气与含氧官能团反应生成了H₂O而导致CO、CO₂生成速率减少的结论。

(2) 煤加氢气化过程产物生成机理探讨

图14为大同原煤及580℃、820℃进行加

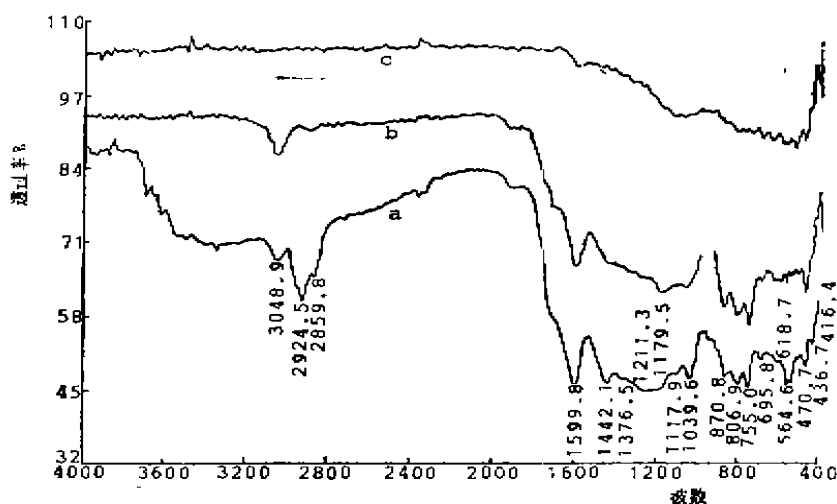


图14 大同煤焦红外光谱图

氢后半焦的红外光谱分析图。从图中可看出, 随着反应温度提高, 所有的基团振动峰均呈衰减趋势, 但减少幅度不同, 说明在不同阶段参与反应的能力不同。再结合前面试验结果, 对实验过程产物生成机理进行定性解释。

甲烷生成速率第一峰是由波数为2925~2854cm⁻¹、1450cm⁻¹处的-CH₃、-CH₂-及脂肪族其它官能团等热解或加氢反应生成, 但反应到580℃时煤中脂肪C-H振动仍然存在, 580℃焦的3050cm⁻¹和900~700cm⁻¹处峰振动加强, 说明该阶段参与反应的

芳香族C-H基团较少。含氧官能团-COOH, >C=O, -O-等断裂或与氧反应以CO、CO₂、H₂O等形式析出。加氢反应到820℃后, 脂肪族烃振动几乎不存在, 而芳烃振动亦大为减弱, 说明甲烷第二生成峰主要是芳烃与氢反应产生的。反应到820℃后, 煤焦中H含量已很少, 因此产生的甲烷主要来自半焦中碳加氢反应。该阶段含氧官能团振动继续减弱, 生成CO、CO₂和H₂O等。从图14可看出, 反应到820℃后, 煤中含氧官能团在1600cm⁻¹处振动仍存在, 这是900℃恒温区内CO产生的根源。R..Solo-

man^[12]在对煤炭热解进行研究时，其795℃半焦的9000cm⁻¹和800cm⁻¹左右芳烃振动几乎消失，而890℃半焦的1600cm⁻¹处含氧官能团峰亦存在，这些与本实验结果是相似的。

由上述分析可认为，在小于580℃以前，CH₄、CO、CO₂是由煤中侧链、脂肪烃连接键-O-、-CH₂以及含氧官能-OH、-COOH、>C=O等的热解产物，产生的自由基与氢反应生成甲烷或中间产物等。第二甲烷生成峰部分来自脂肪族官能团与氢反应，主要为芳烃加氢反应的产物。含氧官能团的热解生成CO、CO₂、H₂O。900℃恒温区内产生的甲烷主要为残焦中的碳加氢反应生成。

6. 煤加氢化气的动力学研究

根据有关文献^{[13][9][14]}选取反应式

$$\frac{dv}{dt} = k (V_0 - V_t) \quad (1)$$

来表示0~900℃甲烷生成反应的动力学行为。

$$\text{又有 } k = A_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

$$T = T_0 + Bt \quad (3)$$

整理得到：

$$\frac{dv}{dT} = \frac{A_0}{B} e^{-E/RT} (V_0 - V_t) \quad (4)$$

式中：V——某时刻t时，单位煤（无水无灰）生成甲烷量mol/g；

V₀——程序升温段内气体生成总量，mol/g；

V_t——时间t以前CH₄生成量，mol/g；

T——时间t对应的反应温度，K

A₀——频率因子min⁻¹

B——升温速率，本实验5 k/min

E——反应活化能，△/mol

R——气体常数

将三种原煤加氢气化数据代入式（4）

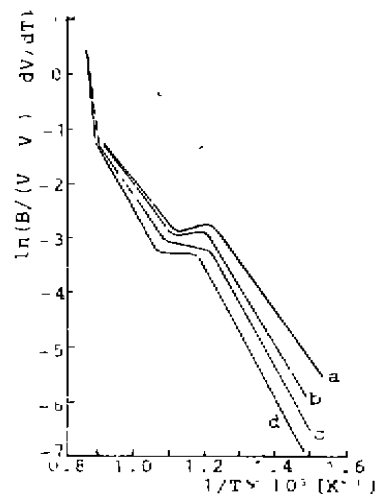


图15 沈北煤加氢气化甲烷生成动力学曲线
a—500kPa; b—1000kPa; c—1500kPa; d—2000kPa

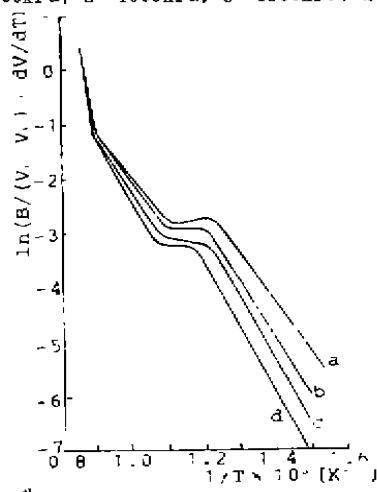


图16 大同煤加氢气化甲烷生成动力学曲线
a—500kPa; b—1000kPa; c—1500kPa; d—2000kPa

并作图即可得到动力学曲线。如图15、16、17。

由图即可求得反应活化能及频率因子。现将主要加氢反应阶段的反应活化能列入表3中。

由表3可见，变质程度高的晋城煤反应活化能较高，沈北和大同煤变质程度低且相差不大，因而二者的活化能值相差较少。随着氢气压力的提高，反应活化能有增加的趋势。这与日本学者本间恒行^[7]的结论是相

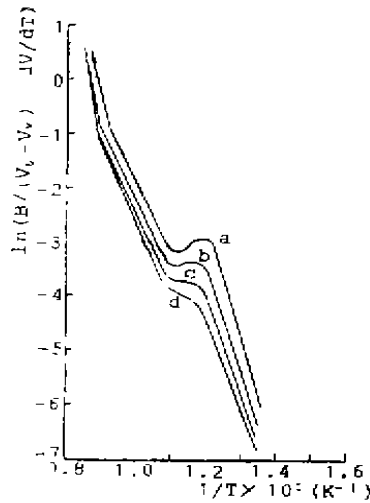


图17 晋城煤加氢气化甲烷生成动力学曲线
a—500kPa, b—1000kPa, c—1500kPa, d—2000kPa

表3 加氢气化段 (620~840℃)
活化能数据

E kJ/mol B 力 Pa	煤种		
	沈北	大同	晋城
500	78.71	73.52	109.30
1000	77.25	82.90	110.20
1500	88.26	82.48	121.79
2000	88.26	93.49	120.71

似的。

煤变质程度提高,其中侧链数减少,缩聚程度增加,要使链断裂参加反应,就需要更多的能量,因而其反应活化能就提高。

四、结 论

(1) 实验条件下,沈北、大同和晋城煤加氢气化时均产生两个甲烷生成速度峰。一个CO₂生成速度峰,两个CO生成速度峰。氢气压力对CH₄、CO、CO₂生成速率均产生了影响,提高氢压,甲烷第二生成速率峰

值增加,而CO、CO₂的生成速率呈降低趋势。

(2) 煤变质程度对甲烷生成速率的影响主要表现为低变质程度煤的第一甲烷生成峰速率值大。煤在脱除部分矿物质后,反应活性提高,且在较高温度处产生第二个甲烷生成速率峰。

(3) 与原煤相比,大同煤的三种干馏半焦以500℃、700℃半焦的加氢反应活性较好。

(4) 加氢气化第一甲烷生成峰是由煤热解和脂肪烃加氢反应生成;第二峰主要由芳烃加氢或二次反应产生;恒温区则主要来自子残焦中的碳加氢反应。

(5) 变质程度高的煤的反应活化能较高。随着氢气压力提高,煤的反应活化能有提高的趋势。

参 考 文 献

- (1) Blackwood, J. D. Aust. J. Chem. 1959, 12, p.14
- (2) Pyncioch, E. J. et al. «Production of Pipeline Gas by Hydrogasification of Coal» IGT Chicago Illinois 60612, 1972, 12
- (3) 逢进:《煤炭学报》1987, 2
- (4) Makino, M. et al. «Fuel» 1987, 2
- (5) Harald Jüntgen, «Erdöl und Kohle — Erdgas-Petrochemie» Bd 38, Heft 10 Oktober, 1985
- (6) Qader, S.A. «Coal Science and Technology» 1985
- (7) 本间恒行等:《燃料协会志》1980, 59
- (8) Tomita, A. et al. «Fuel» 1977, 56
- (9) 步学明:《煤的加氢气化甲烷生成机理的研究》煤炭科学院煤化所论文
- (10) Puller, J.R. «Report Number» ICTIS/FR 26, 1984 IFA Coal Research Sandon.
- (11) Tomita, A. «Fuel» 1977, 56
- (12) Solomon, P.R. «Coal Structure Advances in Chemistry Series» 192 ACS Washington D.C 1981
- (13) Harald Jüntgen, «Erdöl und Kohle — Erdgas-Petrochemie» 1963.
- (14) Von.K.H. Van Heck, et al. «Brennstoff Chemie» 1967.
- (15) 逢进:《煤气与热力》1985, 5